Beiträge zur Kenntniss
des
Dioxobernsteinsäureesters
und des
Oxomalonsäureesters.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen vertheidigt

am 11. März 1893, Mittags 12 Uhr,

von

Emilio M. G. Parlato
aus Messina (Sicilien).

ACAD. MATH. BIBL.

Opponenten:

R. G. Harrison, cand. phil.
Ernst Schröder, cand. phil.
Robert Stollé, cand. phil.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1893.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vor einiger Zeit haben sich Anschütz und Geldermann[1]) mit der Esterification der Dioxyweinsäure beschäftigt.

Der Beweis, dass der gesuchte Aethylester entstanden war, wurde durch die Gewinnung seiner Hydrazin- und seiner Harnstoff-Verbindung: des Diphenylizindioxyweinsäureesters und des Di-ureidodioxyweinsäureesters erbracht.

Dagegen schlugen damals die Versuche, den Dioxyweinsäureester in reinem Zustand zu erhalten, fehl. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Anschütz, dessen liebenswürdiges Entgegenkommen an dieser Stelle hervorzuheben ich für eine angenehme Pflicht halte, habe ich mich mit der Fortführung dieser Arbeit beschäftigt und zunächst noch einmal den Versuch zur Reindarstellung des Dioxyweinsäureaethylesters unternommen. Die Frage, ob der aus der Dioxyweinsäure durch Esterification entstandene Aethylester eine Diketo- oder eine noch Wasser enthaltende Verbindung sei, war damals noch nicht erledigt.

Durch die Beobachtungen, die schon beim Beginn dieser Versuche gemacht wurden, wurde die Arbeit in etwas andere Bahnen gelenkt als ursprünglich beabsichtigt war. Es gelang mir nämlich einen Aethylester aus der Dioxyweinsäure zu erhalten, der unzersetzt constant destillirt und sich von der wasserfreien, also von der Diketoformel der Dioxyweinsäure ableitet.

---

1) Liebigs's Ann. (1890) **261.** 129.

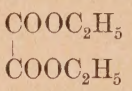
Dieser Erfolg ermuthigte alsdann, eine schon mehrfach bearbeitete Aufgabe ebenfalls von Neuem in Angriff zu nehmen.

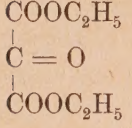
Bis jetzt war als Anhydromesoxalsäurederivat, also die Ketoformel besitzend, nur das von Nef[1]) kürzlich gewonnene Mesoxanilid bekannt.

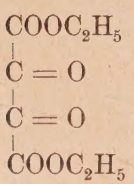
Gelang es mir den Anhydroester darzustellen, so wäre dieser Körper das Zwischenglied einer homologen Reihe, als deren Anfangsglied man den Oxalsäureester betrachten könnte.

Dasselbe Verfahren, das mich im Fall der Dioxyweinsäure zum Ziel geführt hatte, bewährte sich gleichfalls bei der Reindarstellung des Anhydromesoxalsäureesters.

Die folgenden drei Ester:


Oxalester


Oxomalonsäureester


Dioxobernsteinsäureester,

stellen in gewissem Sinne eine homologe Reihe dar, indem die Homologie durch die Carbonylgruppe CO bedingt wird.

---

1) Liebig's Ann. (1892) **270.** 288.

Ich habe in dieser Zusammenstellung auf Vorschlag von Herrn Prof. Kekulé für den aus Mesoxalsäure dargestellten Ester den Namen Oxomalonsäureester und für den aus Dioxyweinsäure entstandenen Ester den Namen Dioxobernsteinsäureester eingeführt. Dieser Nomenklaturvorschlag verlangt ein Wort der Erklärung. Man pflegt bekanntlich das Vorhandensein einer sogenannten Ketogruppe in einer Verbindung dadurch auszudrücken, dass man die Silbe „Keto“ vor den Namen der entsprechenden wasserstoffhaltigen Verbindung setzt. Demgemäss sind z. B. die Namen „Ketobuttersäure“, „Ketopentamethylen“ u. s. w. entstanden.

Das Kohlenstoffatom der Ketogruppe wird auf diese Weise in demselben Namen zweimal bezeichnet. Kekulé räth den doppelt an Kohlenstoff gebundenen Ketosauerstoff als „Oxo“-sauerstoff zu bezeichnen. Von diesem Gesichtspunkt aus würde der Ketomalonsäureester nunmehr als Oxomalonsäureester, der Diketobernsteinsäureester als Dioxobernsteinsäureester bezeichnet werden.

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in folgende Abschnitte:

I. Ueber den Aethylester der Dioxyweinsäure.
   - α) Darstellung des Dioxoesters.
   - β) Derivate desselben.
   - γ) Verseifung des Esters.

II. Ueber den Methylester der Dioxyweinsäure.

III. Ueber den Aethylester der Mesoxalsäure.
α) Darstellung des Ausgangsmaterials.
β) Darstellung des Oxomalonsäureesters.
γ) Verhalten desselben gegen Wasser.

I. Ueber den Aethylester der Dioxyweinsäure.

Der Beschreibung des Verfahrens, welches nun den Dioxobernsteinsäureester lieferte, muss ich einige Bemerkungen über die Dioxyweinsäure vorausschicken.

Die Constitution der Dioxyweinsäure wurde von Kekulé[1]) in seiner Arbeit „Ueber die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols“ festgestellt.

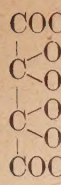
Er hat gezeigt, dass die Säure eine zweibasische ist, und dass ihr auf Grund ihrer Fähigkeit sich in CO_2 und Tartronsäure zu zersetzen, eine der folgenden Formeln zukommen konnte:

I.	II.	III.
COOH	COOH	COOH
|	C = O	|
C = O	|	$C(OH)_2$
|	C—OH	|
C = O	C—OH	$C(OH)_2$
|	|	|
COOH	COOH	COOH.

Gruber[2]) versuchte vergebens die freie Säure zu bekommen. In neuerer Zeit haben V. Meyer, Auwers und Lash Miller[3]) die freie Säure erhalten, der sie folgende Zusammensetzung zuschreiben:

---

1) Liebig's Ann. (1883) **221.** 230.
2) Berl. Ber. (1879) **12.** 514.
3) Berl. Ber. (1889) **22.** 2015.



An der Ketonatur der Säure war kein Zweifel vorhanden, da es Kekulé[1]) gelungen war, sie mittelst Zink und Salzsäure zur Traubensäure zu reduciren, und Ad. Müller[2]) ihr Hydroxylaminproduct darzustellen.

α) Darstellung des Dioxobernsteinsäureesters.

Das Ausgangsmaterial für diesen Theil meiner Arbeit erhielt ich durch gütige Vermittelung des Herrn Prof. Anschütz von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, wofür ich hier meinen besten Dank ausspreche.

Die Methode, die ich angewandt habe, ist die von Anschütz und Amé Pictet[3]) zur Gewinnung des Weinsäureesters ermittelte und von Anschütz und Geldermann[4]) in ihren Versuchen benutzte.

60 gr fein gepulvertes dioxyweinsaures Natrium wurden mit 240 gr absolutem Alkohol (99,5 %) übergossen, und der Alkohol unter Kühlung mit trockner Salzsäure gesättigt.

Nach drei- bis viertägigem Stehen wurde die carmoisinrothe Flüssigkeit mittelst eines Hebers von dem abgeschiedenen Kochsalz vorsichtig getrennt und unter stark vermindertem Druck sorgfältig von Salzsäure, Alkohol und Wasser befreit. Mit dem Rückstand kann

---

1) Liebig's Ann. (1883) **221.** 239.
2) Berl. Ber. (1883) **16.** 2985.
3) Berl. Ber. (1880) **13.** 1175.
4) Liebig's Ann. (1890) **261.** 129.

man die Behandlung mit absolutem Alkohol und Salzsäure von neuem vornehmen; aber ich fand, dass dieses Verfahren keinen wesentlichen Vortheil bezüglich der Ausbeute bietet. Der Rückstand löst sich leicht in trocknem Aether auf, wobei manchmal eine Trübung[1]) eintritt.

Das aetherische Filtrat hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethters eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich nunmehr unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren lässt.

Das so erhaltene Product wurde nach der Rectification sogleich analysirt.

Ein Versuch den Ester in einem Schiffchen direct zu wiegen, zeigte mir, dass ich mit einem sehr hygroscopischen Körper zu thun hatte. Die Ergebnisse der Analyse sind die folgenden:

I.	0,2250	gr	Subst.	lieferten	0,3898	gr	CO_2	u.	0,1161	gr	H_2O
II.	0,2290	„	„	„	0,3860	„	„	„	0,1245	„	„
III.	0,2169	„	„	„	0,3728	„	„	„	0,1210	„	„
IV.	0,2273	„	„	„	0,3928	„	„	„	0,1182	„	„
V.	0,2641	„	„	„	0,4603	„	„	„	0,1369	„	„
VI.	0,1965	„	„	„	0,3402	„	„	„	0,1030	„	„

Berechnet für	Gefunden					
$C_8H_{10}O_6$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 47,52	47,24	45,96	46,87	47,12	47,53	47,22 %
H 4,95	5,73	6,04	6,19	5,77	5,75	5,82 „
O 47,52	—	—	—	—	—	—
99,99						

Die erhaltenen Werthe waren stets zu hoch für den Wasserstoff. Veranlasst durch das stark wasseranziehende

1) Diese besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem unter β II beschriebenen Dioxyoxobernsteinsäureester.

Verhalten dieser Substanz construirte ich, auf eine ältere Idee von Herrn Dr. Bredt zurückgreifend, einen praktischen Apparat, welcher eine Unterbrechung der Destillation im Vacuum unnöthig machte.

Mein Modell ist das folgende.

Fig. I

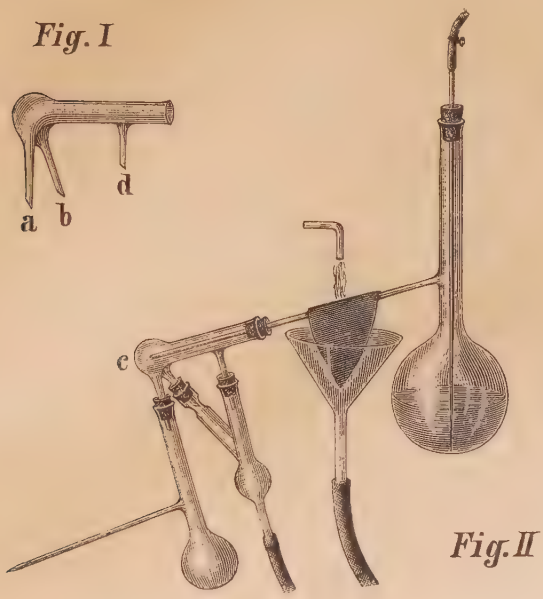


Fig. II

An einem Rohr (Fig. I) von 12—15 mm Weite, das am hintern Ende kugelförmig aufgeblasen ist, befinden sich drei Ansätze, von denen der eine (bei *d*) dazu dient, den Apparat mit der Luftpumpe in Verbindung zu setzen; die anderen beiden (bei *a* und *b*) sind schenkelförmig an der Kugelerweiterung angeschmolzen, und ihre Enden abgeschliffen, um das Heruntertropfen des Destillats zu erleichtern.

An diese Schenkel (*a* und *b*) werden die Vorlagen zur Aufnahme der einzelnen Fractionen angebracht.

Durch Drehung des Apparates (Fig. II) um seine Längsachse kann man successive die trichterförmige Oeffnung des Schenkels *a* resp. *b* unter (*c*) die Mündung des Ansatzrohres des Kolbens bringen, um die bei einer constanten Temperatur übergehende Fraction getrennt aufzufangen.

Ich habe es für zweckmässig gehalten, folgendermaassen zu verfahren.

Der Vorlauf wurde in ein Kölbchen destillirt, dann der Apparat gedreht, und die constant siedende Substanz in ein Röhrchen, das von vornherein eingeschnürt wurde, um das spätere Einschmelzen der Substanz zu erleichtern, hineindestillirt. Der Nachlauf wurde zum Vorlauf gegeben, um diese Fractionen der nochmaligen Rectification auf dieselbe Weise unterwerfen zu können.

Das absteigende Rohr des Destillationsgefässes wurde durch ein dreieckiges Stück Filtrirpapier gekühlt, so dass das Wasser an der herunterhängenden Ecke ablaufen konnte, wie dies die Zeichnung veranschaulicht.

Bei Anwendung des oben beschriebenen Apparates und bei Einschaltung eines mit Phosphorsäureanhydrid beschickten Trockenrohres an dem Ansatzrohr, welches zur Pumpe führt, um die Wasserdämpfe aus dem Destillationsraum zu absorbiren, gelang es mir ein constant siedendes Product zu bekommen, dessen Analysen folgende Zahlen ergaben:

VII. 0,1715 gr Substanz lieferten 0,2981 gr Kohlensäure u. 0,0808 gr Wasser.

VIII. 0,1304 gr „ „ 0,2263 gr Kohlensäure u. 0,0617 gr Wasser.

Berechnet für	Gefunden	
$C_8H_{10}O_6$	VII.	VII.
C 47,52	47,40	47,33 %
H 4,95	5,23	5,25 „

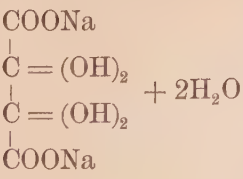
Aus diesen Analysen geht hervor, dass der analysirte Ester zwei Ketogruppen enthalten muss. Denn für den Dioxymonoketo- und den Tetraoxybernsteinsäureaethylester berechnen sich folgende Kohlenstoff- und Wasserstoffwerthe:

$C_8H_{12}O_7$	$C_8H_{14}O_8$
C 43,64	40,33 %
H 5,45	5,89 „

Der analysirte Körper leitet sich also nicht von der freien Säure:

ab, welche Victor Meyer, Auwers und Lash Miller[1]) kennen lehrten, sondern von der Säure:

Wenn man dem Natriumsatz der Dioxyweinsäure die Formel:



1) Berl. Ber. (1889) **22.** 2015.

zuschreibt, wozu Kekulé[1]) geneigt ist, so werden durch die Behandlung mit Alkohol und Salzsäure und darauf folgende Destillation nicht nur die Natriumatome durch Aethylgruppen ersetzt, sondern auch sämmtliche vier Moleküle Wasser abgespalten, wie ich später zeigen werde.

Ein wasserfreies Natriumsalz, also der Zusammensetzung $C_4Na_2O_6$ entsprechend, ist aller Wahrscheinlichkeit nach von Kekulé[2]) durch längeres Trocknen des dioxyweinsauren Natriums bei 85—90° erhalten worden.

Man könnte den Ester, dem die Formel

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C = O \\ | \\ C = O \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

zukommt, im Hinblick auf den Namen Diacetyl als Diaethoxalyl bezeichnen, ich ziehe aus Gründen, die ich in der Einleitung bereits auseinandergesetzt habe, nach Kekulé's Vorschlag vor, den Körper Dioxobernsteinsäureaethylester zu nennen.

Der Dioxobernsteinsäureester ist eine dickliche Flüssigkeit von orangegelber Farbe, wie man letzteres von einem α-Diketon erwarten konnte; ich erinnere an die Farbe des Diacetyls[3]) und des Benzoylacetyls[4]). Er besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Sein specifisches Gewicht auf Wasser von 20° bezogen beträgt 1,1896. Unter 13 mm Druck siedet der Dioxobernsteinsäureaethylester unzersetzt bei 115—117°. Badtemperatur 140°. Dass der Ester sich auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren lässt, wurde durch folgende Versuche festgestellt.

1) Liebig's Ann. (1883) **221.** 230.
2) Liebig's Ann. (1883) **221.** 255.
3) Berl. Ber. (1887) **20.** 3183.
4) Berl. Ber. (1888) **21.** 2177.

3 gr des reinen Esters wurden über der freien Flamme im Wasserstoffstrom destillirt. Das erhaltene Product, im Vacuum nochmals destillirt, ging bei 118° über. Der Siedepunkt, welcher durch einen zweiten Versuch mit einer grösseren Menge (11 gr) festgestellt wurde, liegt bei 232—233°.

Der Ester mischt sich leicht mit Aethylaether und Alkohol.

Die Ausbeute aus 60 gr dioxyweinsaurem Natrium des Handels betrug gewöhnlich ca. 20 gr reinen Dioxoesters.

Als Nebenproduct bei der Destillation des rohen Dioxobernsteinsäureesters blieb zuweilen ein gelbes syrupartiges Oel als Rückstand über, das bei 210° unter 10 mm Druck (Badtemp. 230°) unzersetzt destillirte. Eine Analyse dieses Körpers ergab folgende Werthe:

0,4060 gr Substanz lieferten 0,6997 gr Kohlensäure und 0,1770 gr Wasser.

Gefunden

C 47,00 %

H 4,84 „

β) Dioxobernsteinsäureester und Wasser.

I. Versetzt man den Dioxobernsteinsäureester mit Wasser im Verhältniss von einem Molekül zu zwei Molekülen Wasser, so verschwindet die orangegelbe Farbe und es entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwickelung eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, die sich ebenfalls klar in wasserfreiem Aether auflöst. Das entstandene Product löst sich ungemein leicht in Wasser und lässt sich der wässerigen Lösung nur sehr unvollkommen mit Aether entziehen. Viel leichter kann man es aus einer aetherischen Lösung mit Wasser wegnehmen.

Ich versuchte jetzt, ob das Wasser durch $CaCl_2$ entzogen werden könnte.

Zu diesem Zwecke setzte ich einer aetherischen Lösung von dem Hydrate geschmolzenes $CaCl_2$ hinzu. Die Lösung blieb klar und farblos auch nach längerem Stehen, wodurch festgestellt wurde, dass der ursprüngliche Ester nicht wieder entstanden war. Offenbar war derselbe in den farblosen Tetraoxybernsteinsäureester übergegangen.

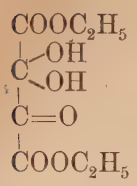
Der Körper verhält sich aber ganz anders bei der Destillation im Vacuum. Eine wässerige Lösung des Tetraoxybernsteinsäureesters wurde der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen. Bei 70° findet die Dissociation schon statt, und das Wasser wird vollständig abgespalten. Will man den ursprünglichen Ester wieder in reinem Zustand gewinnen, so darf man nicht die Einschaltung des Phosphorsäureanhydridtrockenrohres unterlassen. In diesem Falle destillirt der Ester wieder unzersetzt bei 112° unter 10mm Druck.

Der Versuch also, ein farbloses Product bei einer constanten Temperatur zu destilliren, gelingt nicht.

Die wässerige Lösung des Tetraoxybernsteinsäureesters reagirt stark sauer auf blaues Lakmuspapier.

II. Ueberlässt man etwa 3 gr von dem reinen Dioxobernsteinsäureester an der Luft auf einem Uhrglas sich selbst, so bildet sich nach 10—12 Tagen eine Trübung, und allmählich wird die ganze Masse fest. Hat man dieselbe alsdann auf einen Thonteller ausgebreitet, um sie von dem anhaftenden Syrup zu befreien, so bleibt ein weisses Pulver zurück. Der erhaltene Körper ist in Chloroform, Aether und Ligroin so gut wie unlöslich.

Mit Aether gut ausgewaschen schmilzt er bei 116—118°. Seine Analysen gaben auf die Formel für den Dioxyoxobernsteinsäureester



gut stimmende Zahlen:

I. 0,1555 gr Substanz lieferten 0,2490 gr Kohlensäure und 0,0735 gr Wasser.

II. 0,1052 „ „ „ 0,1688 gr Kohlensäure und 0,0495 gr Wasser.

Berechnet für $C_8H_{12}O_7$	Gefunden I.	II.
C 43,64	43,63	43,75
H 5,45	5,25	5,23
O 50,91	—	—
100,00		

Der neue Ester ist durch Aufnahme eines Moleküls Wasser aus der Luft entstanden. Dieses Molekül Wasser scheint, wie der Versuch unter III. zeigen wird, in dem Tetraoxybernsteinsäureester fester gebunden zu sein als das zweite Molekül.

III. Lässt man den Dioxobernsteinsäureester, mit zwei Molekülen Wasser versetzt, also den Tetraoxybernsteinsäureester, eben so lang an der Luft liegen als nöthig wäre zur Entstehung des Dioxyoxoesters aus dem Dioxoester, so bleibt er flüssig. Bringt man ihn aber in einen Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid, so nimmt das Gewicht ab, und es bildet sich hauptsächlich ein Product, das der Analyse nach sich als der schon beschriebene Monoketodioxyester erweist (II).

0,1171 gr Substanz lieferten 0,1857 gr Kohlensäure und 0,0552 gr Wasser.

Berechnet für $C_8H_{12}O_7$	Gefunden
C 43,64	43,25 %
H 5,45	5,24 „
O 50,91	—

Einwirkung von Phenylhydrazin.

I. Da der Dioxobernsteinsäureester ein α-Diketon ist, so setzt er sich mit Phenylhydrazin um und liefert ein Osazon, so wie sich das Diacetylosazon vom Diacetyl ableitet.

Bringt man den reinen Dioxobernsteinsäureester mit der nöthigen Menge Phenylhydrazin zusammen, so entsteht als Hauptproduct in einer alkoholischen Lösung ein schon von Anschütz und Geldermann[1]) dargestellter Körper. Neue Analysen von dem aus heissem Alkohol umkrystallisirten Product, das den Schmelzpunkt 116° besitzt, gaben mit den früheren übereinstimmende Resultate:

I. 0,1925 gr Substanz lieferten 0,4418 gr Kohlensäure u. 0,1055 gr Wasser.

II. 0,1630 „ „ „ 0,3747 gr Kohlensäure u. 0,0883 gr Wasser.

III. 0,2751 „ „ „ 34,6 cbcm Stickstoff bei 18° unter 763 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{22}N_4O_4$	Gefunden I.	II.	III.
C 62,83	62,59	62,69	— %
H 5,76	6,09	6,01	— „
N 14,66	—	—	14,67 „
O 16,75	—	—	— „
100,00			

1) loc. cit.

Anschütz und Geldermann geben für denselben Körper den Schmelzpunkt 120—121°.

Unter Bedingungen, die festzustellen mir nicht gelungen ist, entsteht statt eines einheitlichen Körpers ein Gemisch von zweien, von denen der eine bei 77—78°, der andere unter Zersetzung bei 136° schmilzt.

Mischt man die niedriger schmelzenden Fractionen (77—78° und 116°) zusammen und krystallisirt sie aus heissem Alkohol um, so entsteht der in grossen, canariengelben Krystallen krystallisirende, von Anschütz und Geldermann beschriebene Körper, der bei 121° schmilzt.

Dieser Körper ist vor kurzer Zeit von Wislicenus und Jensen[1]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das aus Oxalessigester mit Diazobenzolchlorid dargestellte Monohydrazon des Dioxyweinsäureesters erhalten worden. Das bei 136° schmelzende Product wurde aus Aether und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt, ohne dass sich dabei der Schmelzpunkt änderte. Es krystallisirt in feinen Nädelchen. Die Analysen gaben auf dieselbe Formel stimmende Werthe:

I. 0,1800 gr Substanz lieferten 0,4165 gr Kohlensäure u. 0,0990 gr Wasser.

II. 0,3110 „ „ „ 39,2 ccm Stickstoff bei 7° unter 760 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_4$	Gefunden I.	II.
C 62,83	63,11	—
H 5,76	6,11	—
N 14,66	—	15,28.

Aus beiden verschieden schmelzenden Körpern entsteht durch Kochen mit Eisessig ein bei 154° schmelzendes Product, das in beiden Fällen sich als identisch

1) Berl. Ber. (1892) **25.** 3452.

erwiesen hat. Die bei 136° schmelzende Verbindung scheint die stabilere Modification zu sein.

Dass man es hier mit zwei oder womöglich drei isomeren Modificationen zu thun hat, ist sehr wahrscheinlich.

Ich erinnere in dieser Hinsicht an die Versuche von Victor Meyer und Auwers[1] [2] und die ähnlichen Versuche von Söderbaum[3]. Victor Meyer und Auwers beschäftigten sich mit der Einwirkung des Hydroxylamins auf das Benzil. Durch die betreffende Arbeit[1] ist die Thatsache festgestellt, dass durch diese Reaction unter gewissen Bedingungen zwei Verbindungen entstehen können, welche dieselbe empirische Zusammensetzung besitzen, aber doch nicht als chemisch identisch zu betrachten sind.

Söderbaum hat von der Dioxyweinsäure ausgehend zwei Hydroxylaminproducte erhalten. Das eine Dioxim ist mit dem von A. d. Müller[4] als Diisonitrosobernsteinsäure bezeichneten Körper identisch, während das andere stets secundär durch Umwandlung des ersteren erhalten wird.

II. Lässt man Phenylhydrazin auf den mit Wasser versetzten Dioxobernsteinsäureester auf dem Wasserbade unter gelinder Erwärmung einwirken, so entsteht als Hauptproduct ein aus heissem Alkohol in orangerothen, asbestartigen Nädelchen krystallisirender Körper, der bei 154° schmilzt. Seine Analysen stimmen auf die Formel des Osazons des Dioxobernsteinsäureesters weniger einem Molekül Alkohol:

1) Berl. Ber. (1888) **21.** 794.
2) Berl. Ber. (1888) **21.** 3510.
3) Berl. Ber. (1891) **24.** 1215.
4) loc. cit.

I. 0,1735 gr Substanz lieferten 0,4099 gr Kohlensäure u. 0,0790 gr Wasser.
II. 0,1665 „ „ „ 0,3923 gr Kohlensäure u. 0,0748 gr Wasser.
III. 0,3160 „ „ „ 45,3 ccm Stickstoff bei 13° unter 756 mm Druck.

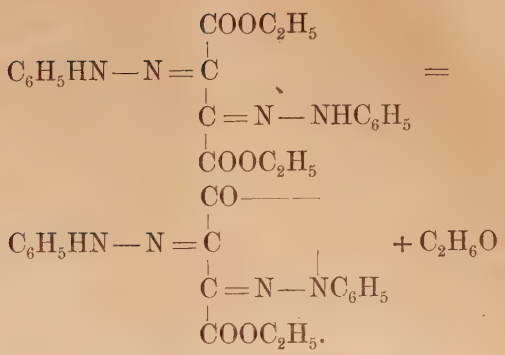
Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_3$	Gefunden I.	II.	III.
C 64,28	64,43	64,25	—
H 4,76	5,05	4,99	—
N 16,67	—	—	16,92
O 14,29	—	—	—
100,00			

III. In der That lässt sich derselbe Körper auch quantitativ aus dem Osazon des Dioxobernsteinsäureesters erhalten. Das oben beschriebene, bei 121° schmelzende Product wurde längere Zeit mit Eisessig gekocht, bis die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung sich in ein tiefes Roth verwandelt hatte. Durch Behandeln mit Wasser entsteht ein rother Niederschlag, der, mit Soda-Lösung gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, sich als identisch mit dem bei 154° schmelzenden Körper erwies. Die Identität dieser Verbindung mit dem von Wislicenus und Scheidt[1]) kürzlich aus dem Aethoxyoxoalessigester mit Phenylhydrazin erhaltenen Hydrazon-Ketopyrazoloncarbonsäureaethylester ist nicht zu verkennen.

Die Verbindung ist sehr wahrscheinlich auch von Anschütz und Geldermann als Nebenproduct erhalten worden.

Aus dem Osazon des Dioxobernsteinsäureesters entsteht der Körper nach der Gleichung:

1) Berl. Ber. (1891) **24.** 4212.



Einwirkung von Ammoniak auf den Dioxoester.

Als ich einen Strom trocknen Ammoniakgases in eine verdünnte, aetherische Lösung des Dioxobernsteinsäureesters einleitete, schied sich alsbald ein voluminöser weisser Niederschlag aus, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war. Das erhaltene Product war sehr unbeständig, und nach dem Absaugen des Aethylaethers zersetzte es sich schon im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid zu einer dicken syrupartigen Flüssigkeit.

Mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein hellgelbes Product, dass bei 125—130° unter Zersetzung schmilzt.

γ) Verseifung des Dioxobernsteinsäureaethylesters.

Ich versuchte jetzt von dem Dioxobernsteinsäureester durch Behandlung mit Natriumoxydhydrat zu dem ursprünglichen Natriumsalz der Dioxyweinsäure zurückzukommen.

Der Heftigkeit der Reaction wegen wurden die Versuche mit einer abgekühlten Natronoxydhydrat-Lösung ausgeführt, die dem Ester bis zur neutralen Reaction

hinzugefügt wurde. Ich habe nie die Bildung von dem in Wasser sehr schwer löslichen Na-Salz beobachten können, sondern es bildet sich ein Salz, das aus Wasser umkrystallirt der Analyse nach als das Salz der Oxalsäure sich erwiesen hat.

0,3663 gr Substanz lieferten 0,3840 gr Na_2SO_4.

Berechnet für $Na_2C_2O_4$	Gefunden
Na 34,32	33,96 %.

Die Säure hat folglich eine Spaltung erlitten. Es wäre eigentlich nach folgendem Schema die Entstehung von Glyoxylsäure zu erwarten:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C=O \\ | \\ C=O \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \\ + \\ CHO \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Bekanntlich aber wandelt sich die Glyoxylsäure in alkalischer Lösung zu Glycolsäure und Oxalsäure um. Thatsächlich konnte ich die Bildung von Glycolsäure feststellen indem ich das Na-Salz in das Ca-Salz überführte und das charakteristische Verhalten des Calciumglycolats auf dem Platinspatel mit glycolsaurem Calcium anderer Herkunft verglich.

II. Ueber den Methylester der Dioxyweinsäure.

Ersetzt man bei der Esterification des dioxyweinsauren Natriums den Aethyl- durch den Methylalkohol, so entsteht unter denselben Bedingungen ein dem Dioxobernsteinsäureaethylester ähnlich aussehender Körper. Der Siedepunkt desselben, welcher eine tieforange Flüssigkeit darstellt, liegt bei 117—120° unter 37 mm Druck. Mit Wasser zusammengebracht entsteht unter

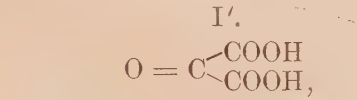
starker Erwärmung eine farblose Flüssigkeit, die blaues Lakmuspapier röthet, und welche nach kurzer Zeit zu säulenartigen Krystallen erstarrt. Dieses Hydrat ist in Aether schwer löslich; zwischen Fliesspapier getrocknet, fängt es unter Wasser-Abspaltung bei 94° an zu schmelzen.

Die Verbindung, welche durch Zusammenbringen mit Phenylhydrazin entsteht, krystallisirt aus Methylalkohol in gelben Säulen, die bei 105° unter Zersetzung schmelzen. Nebenbei bildet sich ein in Methylakohol schwerer lösliches Product, das bei 135—140° sich zu zersetzen anfängt und erst bei 165° vollständig zerstört ist.

Auf eine nähere Untersuchung der beschriebenen Körper bin ich nicht eingegangen.

III. Ueber den Aethylester der Mesoxalsäure.

Als niederes CO-Homologes der Dioxyweinsäure wäre, wie ich schon erwähnt habe, die Mesoxalsäure zu betrachten, welcher eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



Das Barytsalz der Mesoxalsäure wurde von Liebig und Wöhler [1]) in ihrer an Entdeckungen so reichen Arbeit: „Ueber die Untersuchung der Harnsäurederivate“ zuerst erhalten. Später haben Svanberg und Kolmodin [2]) das Baryum- und Calciumsalz der Säure dargestellt. Ihre Angaben über das erstere weichen von denen von Liebig und Wöhler theilweise ab,

1) Liebig's Ann. (1838) **26.** 298.
2) Berzelius, Jahresber. **27.** 165.

für das bei 90° getrocknete Barytsalz stellten sie die Formel

$$C_3O_4BaO$$

auf. Baeyer[1]) erhielt aus Amidomalonsäure mit Jod ein Baryumsalz mit 3 Mol. H_2O, das aber bei 160° getrocknet ein wasserfreies Salz zu liefern schien.

Deichsel[2]), der die Mesoxalsäure und ihre Derivate eingehend studirt hat, und Böttinger[3]) geben die Dioxyformel an. Nach Deichsel spricht für die Formel, die eine Carbonylgruppe enthält, nur die Darstellung des wasserfreien Ammoniumsalzes. Petrieff[4]) wiederholte die Versuche von Deichsel und zeigte, dass das Ammonsalz keine Ausnahme bildet, sondern wie die anderen Salze auch zwei Hydroxyle enthält, und dass die Vermuthung nahe läge, dass der von Deichsel als Ammoniumsalz angenommene Körper das Monoamid sei. Einen directen Beweis dafür, dass die Mesoxalsäure, nach Petrieff, zwei an ein Kohlenstoffatom gebundene Hydroxyle enthält, liefert der letztere durch Herstellung der Diacetatmesoxalsäure mittelst Acetylchlorids.

In neuerer Zeit sind Conrad und Brückner[5]) durch ihre Arbeit über halogensubstituirte Malonsäureester und deren Derivate zu der Vermuthung gekommen, dass dem Mesoxalsäureester eine Formel mit zwei Hydroxylen zukomme und dass „die Thatsache, dass der Mesoxalsäureester anscheinend unverändert, also ohne Abspaltung von Wasser destillirt, von neuem einen Beweis dafür liefert, dass die Mesoxalsäure als eine

1) Liebig's Ann. (1864) **131.** 298.
2) Journ. für prakt. Ch. (1864) **93.** 195.
3) Liebig's Ann. (1880) **203.** 139.
4) Berl. Ber. (1878) **11.** 414.
5) Berl. Ber. (1891) **24.** 3000.

Dioxymalonsäure aufzufassen ist.“ Die Angaben von Deichsel über diesen Ester sind nicht ganz bestimmt.

Deichsel, der den Ester aus dem Silbersalz der Mesoxalsäure mittelst Jodaethyl dargestellt hat, beschreibt ihn als „ein schwach gelbes, sehr schweres, flüssiges Oel, das nicht ohne Zersetzung flüchtig ist; er löst sich sehr leicht in Wasser, indem er sich damit zu Mesoxalsäure umsetzt. Aus demselben Grunde kann man nicht die Säure mit Alkohol und Salzsäure esterificiren. Der Ester lässt sich nicht destilliren[1])“.

Petrieff[2]), der den Ester gleichfalls aus dem Silbersalz mit Aethyljodid erhielt, beschreibt ihn als ein in Wasser unlösliches Oel.

α) Als Ausgangsmaterial für meine Versuche wurde das Baryumsalz der Mesoxalsäure gewählt, welches aus dem von Alloxan erhaltenen alloxansauren Baryum dargestellt wurde.

Um das Alloxan zu gewinnen, habe ich die von Wöhler und Liebig[3]), sowie die von Liebig[4]) und von Schlieper[5]) angegebenen Methoden zur Darstellung desselben aus der Harnsäure angewandt. Die Methoden sind umständlich und die Ausbeute an Alloxan zum grössten Theil von den Bedingungen abhängig.

Die Methode, die mir nach mehreren Versuchen am vortheilhaftesten zu sein schien, war die von Wöhler und Liebig. Man trägt Harnsäure in Portionen von etwa 20 gr sehr langsam in die doppelte Menge Salpetersäure vom sp. Gew. 1,45 bis 1,47 ein. Das

1) Journ. für prakt. Chem. (1864) **93.** 205.
2) Journ. der Russ. Chem. Ges. **10.** 75.
3) Liebig's Ann. (1838) **26.** 256.
4) Liebig's Ann. (1868) **147.** 366.
5) Liebig's Ann. (1845) **55.** 261.

Alloxan scheidet sich aus und es entsteht schliesslich ein Brei, der mit der Pumpe abgesaugt wurde. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurden die letzten Spuren von Salpetersäure auf dem Wasserbade vertrieben, und das so erhaltene röthlich gefärbte Product aus wenig Wasser von 60° krystallisirt. Dieses Alloxan ist zur Darstellung von alloxansaurem Baryt vollständig rein genug.

Dies geschieht, indem man nach Schlieper[1]) zu einer auf 60—70° erwärmten Mischung von zwei Volumen kalt gesättigter Alloxanlösung mit drei Volumen kalt gesättigter Baryumchloridlösung Kalilauge zufügt, bis unter Umrühren ein bleibender Niederschlag entsteht. Die Ausbeute an alloxansaurem Baryt ist constant und befriedigend.

Zur Umwandlung dieses Salzes in mesoxalsaures Baryum habe ich die Methode von Deichsel[2]) angewandt.

5 gr alloxansaures Baryt wurden in einem Liter Wasser bei 80° gelöst und die Lösung schnell zum Sieden gebracht. Das Kochen wird etwa 5—10 Minuten unterhalten. Die Flüssigkeit wird filtrirt und bleibt stehen, bis sie abgekühlt ist. Es scheiden sich nach diesem Verfahren ca. 1,7 gr reines mesoxalsaures Baryum aus.

Die Mutterlauge wird schwach mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Bleizucker das Bleimesoxalat gefällt. Aus diesem Bleisalz wurde die freie Säure dargestellt.

Nachdem ich mich mittelst einer Baryumbestimmung von der Reinheit des Salzes überzeugt hatte, nahm ich die Esterification desselben vor.

---

1) Liebig's Ann. (1845) **55.** 272.
2) Journ. für prakt. Chem. (1864) **93.** 195.

β) Zu diesem Zwecke wurden 26,5 gr mesoxalsaures Baryum, welches aus 30,5 gr des bei 100° getrockneten Salzes erhalten worden war, mit 120 gr absolutem Alkohol übergossen und der Alkohol mit trockner Salzsäure gesättigt. Nach drei Tagen wurde die farblose Flüssigkeit von dem entstandenen Chlorbaryum getrennt und im Vacuum vorsichtig von Salzsäure, Alkohol und Wasser befreit. Der Rückstand, der 16,5 gr betrug, wurde der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen. Diese Destillation wurde auf dieselbe Weise wie bei dem Dioxobernsteinsäureester und mit Einschaltung eines mit Phosphorsäureanhydrid beschickten Trockenrohres ausgeführt. Bei 98—101° unter 14 mm Druck destillirte ein grünlichgelbes Oel über, das nach einmaliger Rectification (Siedepunkt 100—101° bei 14 mm Badtemp. 110°) auf die folgende, für Oxomalonsäureaethylester berechnete Formel stimmende Werthe gab:

I. 0,2935 gr Substanz lieferten 0,5205 gr Kohlensäure u. 0,1580 gr Wasser.

II. 0,2482 „ „ „ 0,4385 gr Kohlensäure u. 0,1320 gr Wasser.

Berechnet für $O=C(CO_2C_2H_5)_2$	Gefunden I.	II.
C 48,27	48,36	48,19%
H 5,75	5,97	5,90 „
O 45,98	—	—
100,00		

Der Oxomalonsäureaethylester ist, wie schon erwähnt, eine grünlichgelbe, bewegliche Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,1358 bei 16°, und von schwachem angenehmen Geruch.

γ) I. Bringt man zu dem Oxomalonsäureester Wasser, so entsteht unter starker Wärmeentwickelung

eine farblose Flüssigkeit, die blaues Lakmuspapier röthet, und welche nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse in quadratischen Tafeln erstarrt. Zwischen Fliesspapier gepresst und aus Aether umkrystallisirt, besitzt der so erhaltene Körper den Schmelzpunkt 57°. Ich erhielt dasselbe Product, als ich den Oxomalonsäureester eine Zeit lang auf einem Uhrglas an der Luft liegen liess. Die Analyse gab auf die Formel für den durch Addition eines Moleküls Wasser an den Oxomalonsäureester entstandenen Dioxymalonsäureester stimmende Zahlen:

0,2142 gr Substanz lieferten 0,3441 gr Kohlensäure und 0,1207 gr Wasser.

Berechnet für $(OH)_2=C(CO_2C_2H_3)_2$	Gefunden
C 43,75	43,81 %
H 6,25	6,26 „
O 50,00	—
100,00	

Der Dioxymalonsäureester ist in Aether und in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Petrolaether. Er scheint ungemein beständig zu sein, da man ihn wiederholt auch aus warmem Wasser umkrystallisiren kann. Mit frisch gefälltem $BaCO_3$ zusammengeschüttelt erleidet er keine Veränderung. Er löst sich sogar in verdünnter Soda-Lösung und lässt sich theilweise mit Aether unverändert extrahiren. Anders verhält er sich aber beim Erwärmen. Erhitzt man ihn in einem Rohr, so schmilzt er bei 57° zu einer farblosen Flüssigkeit. Lässt man die Temperatur jetzt bis etwa 70° steigen, so fängt die Dissociation in Oxomalonsäureester und Wasser an, und die Flüssigkeit wird gelblichgrün gefärbt. Ganz so verhält sich eine Lösung des Dioxymalonsäureesters in Xylol, die beim Kochen eine gelbliche Farbe annimmt,

um beim Erkalten wieder farblos zu werden. Im Vacuum findet die Dissociation bei 40° unter 14 mm Druck statt, und der ursprüngliche Oxomalonsäureester destillirt hierauf constant (bei 100°) über. Unterlässt man die Einschaltung des Phosphorsäureanhydrid-Trockenrohrs so verbindet sich der Ester wieder mit den Wasserdämpfen in der Vorlage, und man beobachtet die Bildung von den tafelförmigen Krystallen des Dioxymalonsäureesters.

Dieser Körper ist identisch mit dem von Conrad und Brückner[1]) aus Acettartronsäureester erhaltenen und von ihnen als Mesoxalsäureester betrachteten Product.

II. Die Vermuthung, dass die genannten Chemiker in dem bei 140° unter 50 mm Druck siedenden Oel den Oxomalonsäureester unter den Händen hatten, veranlasste mich jetzt ihre Versuche zu wiederholen.

Nach ihren Angaben stellte ich den Acettartronsäureester durch Einwirkung von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung auf Monobrommalonsäureester dar. Der Acetyltartronsäureaethylester siedet constant unter 12 mm Druck bei 131°. Dieser Ester wurde mit einem Ueberschuss von Brom bei 110° behandelt und das Product der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Als erste Fraction erhielt ich eine röthliche Flüssigkeit. Diese raucht stark an der Luft, besitzt einen stechenden Geruch und greift die Augen an. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zeigt sie keinen constanten, sondern einen einem Gemisch von Acetylbromid und bromirten Derivaten desselben entsprechenden Siedepunkt.

Die zweite Fraction, welche im Vacuum wieder rectificirt zwischen 101—104° überging, stellte eine

1) Berl. Ber. (1891) **24**. 3000.

grünlichgelbe Flüssigkeit dar. Dieser Theil des Products würde den Oxomalonsäureester, der sich aus dem Bromacetyltartronsäureester durch Abspaltung eines Moleküls Bromacetyl gebildet hat, enthalten. Die folgende Analyse dieses Productes aber, und der Geruch liessen keinen Zweifel darüber, dass der Ester noch mit Acetylbromiden verunreinigt war.

0,1982 gr Substanz lieferten 0,3081 gr Kohlensäure und 0,0862 gr Wasser.

Berechnet für $O=C(CO_2C_2H_5)_2$	Gefunden
C 48,27	42,39 %
H 5,75	4,83 „

Da die Siedepunkte derselben zwischen 81° und 225° unter gewöhnlichem Druck liegen, ist eine fractionirte Destillation und somit die Darstellung des reinen Esters auf diesem Wege unmöglich. Um den reinen Ester zu bekommen, wurde das bei der Destillation der zweiten Fraction bei 101—104° constant übergegangene Product in zwei Theile getrennt, wovon a) der eine an der Luft liegen gelassen, b) der zweite Theil mit Wasser behandelt wurde. Die wässerige Lösung b) wurde zur Entfernung der Verunreinigungen mit Aether ausgeschüttelt, und das Wasser im Vacuum entfernt.

So erhielt ich sowohl aus a) wie aus b) ein Product, welches aus einem Gemisch von niedrigsiedendem Petroläther und von gewöhnlichem Aether umkrystallisirt bei 57° schmolz.

Dieser Körper, der den Dioxymalonsäureester oder den Mesoxalsäureester von Conrad und Brückner darstellt, wurde jetzt der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen, wieder unter Einschaltung eines mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Trockenrohres. So erhielt ich einen bei 101° unter 14 mm constant siedenden Körper, der dieselben Eigenschaften wie der

von mir aus mesoxalsaurem Baryum dargestellte Oxomalonsäureester besass und dessen Identität durch folgende Analyse festgestellt wurde.

0,0971 gr Substanz lieferten 0,1710 gr Kohlensäure und 0,0497 gr Wasser.

Berechnet für $O=C(CO_2C_2H_5)_2$	Gefunden I.
C 48,27	48,02 %
H 5,75	5,69 „

Schlussbemerkungen.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kann man folgende Schlüsse ziehen:

I. Von der Dioxyweinsäure ausgehend lassen sich nun drei Reihen von Derivaten darstellen, entsprechend folgenden allgemeinen Formeln:

I.	II.	III.
COOH	COOH	COOH
|	|	|
C=O	C(OH	C(OH
|	|OH	|OH
C=O	C=O	C(OH
|	|	|OH
COOH	COOH	COOH

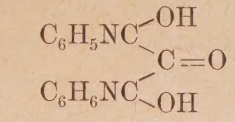
II. Die Beobachtung hat ergeben, dass das eine Molekül Wasser in dem Tetraoxybernsteinsäureester fester sitzt als das zweite, indem es gelang einen Ester von der Formel II darzustellen.

III. Wie die Dioxyweinsäure als Dioxobernsteinsäure und als Tetraoxybernsteinsäure „oxo“- und „oxy“-Derivate bildet, so kann auch die Mesoxalsäure als Oxomalonsäure und als Dioxymalonsäure zwei Klassen von Derivaten liefern.

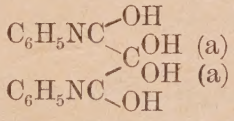
Die beschriebenen Oxoverbindungen addiren, wie ich gezeigt habe, sehr leicht Wasser, indem Hydrate gebildet werden. Analoga dieser Erscheinung sind in

der Chemie sehr verbreitet, ich erinnere an die Schwefelsäure-hydrate, an die gewöhnlichen Metalloxyd-hydrate, die in Wasser und Anhydride oder Oxyde dissociiren, in der organischen Chemie an die Verbindungen Chloralhydrat, das Trichinoyl, die Glyoxalsäure u. s. w. Alle diese Körper enthalten das Wasser sicher nicht als Krystallwasser, sondern sind als hydroxylhaltige Verbindungen zu betrachten.

Nef[1]) hat bei dem Mesoxanilid

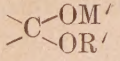


beobachtet, dass durch Addition von Wasser unter Bildung des Hydrats



der Körper saure Eigenschaften zeigt. Bei den von mir beschriebenen, aus den Ketoverbindungen durch Aufnahme von Wasser entstandenen Hydraten tritt dieselbe merkwürdige saure Reaction auf.

Wäre es möglich Salze von dem Typus



darzustellen, so würde kein Zweifel mehr vorhanden sein, dass der saure Charakter in den genannten Verbindungen von den (a) Hydroxylwasserstoffen herrührt.

---

[1]) Liebig's Ann. (1892) **270.** 291.